

**WEST**

Generate Collection

Print

JP 9-176485

L10: Entry 40 of 225

File: JPAB

Jul 8, 1997

PUB-NO: JP409176485A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09176485 A

TITLE: RESIN COMPOSITION FOR COATING FILM AND MOLDED ARTICLE OF COATING FILM USING THE SAME

PUBN-DATE: July 8, 1997

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KIYOHARA, TADASHI

COUNTRY

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOMOEGAWA PAPER CO LTD

COUNTRY

APPL-NO: JP07340341

APPL-DATE: December 27, 1995

INT-CL (IPC): C08 L 77/06; B32 B 27/34; C08 G 59/40; C08 J 7/04; C08 K 3/36; C09 D 177/06

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. for coating film contg. a resin binder exhibiting excellent affinity for silica fine particles and excellent heat resistance, chem. resistance and adhesiveness to a based and forming easily a coating film forming body and to provide a molded article of the coating film formed by using the same.

SOLUTION: A resin composn. for coating film wherein an arom. polyamide resin contg. phenolic hydroxyl groups in its main chain, silica fine particles and an org. solvent are incorporated therein and the hydroxyl group equivalent of the polyamide is in the range of 200-1,500 is prepared, and 50-400 pts.wt. silica fine particles and 50-20,000 pts.wt. org. solvent are compounded to 100 pts.wt. this polyamide resin to obtain the objective resin composition. A polyfunctional epoxy compd. is pref. incorporated in this compsn.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176485

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/06	K K T		C 0 8 L 77/06	K K T
B 3 2 B 27/34			B 3 2 B 27/34	
C 0 8 G 59/40	N J Z		C 0 8 G 59/40	N J Z
C 0 8 J 7/04			C 0 8 J 7/04	M
C 0 8 K 3/36			C 0 8 K 3/36	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-340341

(22) 出願日 平成7年(1995)12月27日

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 清原 紀

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛 (外1名)

(54) 【発明の名称】 被膜用樹脂組成物及びそれを用いた被膜成形物

(57) 【要約】

【課題】 シリカ系微粒子との親和性に優れ、かつ耐熱性、耐薬品性及び基体との接着性に優れ、被膜形成体を容易に形成できる樹脂バインダーを有する被膜用樹脂組成物及びそれを用いて形成される被膜成形物を提供する。

【解決手段】 主鎖にフェノール性水酸基を持つ芳香族ポリアミド樹脂、シリカ系微粒子及び有機溶剤を含有し、該ポリアミド樹脂は水酸基当量が200～1500の範囲のものであり、かつ、このポリアミド樹脂100重量部に、シリカ系微粒子50～400重量部及び有機溶剤50～20,000重量部が配合されている被膜用樹脂組成物である。この組成物には、多官能エポキシ化合物を添加することが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、主鎖にフェノール性水酸基を持つ芳香族ポリアミド樹脂、シリカ系微粒子及び有機溶剤を含有する被膜用樹脂組成物において、該ポリアミド樹脂は水酸基当量が200～1500の範囲のものであり、かつ、このポリアミド樹脂100重量部に、シリカ系微粒子50～400重量部及び有機溶剤50～20,000重量部を配合してなることを特徴とする被膜用樹脂組成物。

【請求項2】 シリカ系微粒子の粒子径が20 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の被膜用樹脂組成物。

【請求項3】 前記芳香族ポリアミド樹脂100重量部に、二官能以上のエポキシ化合物2～50重量部を配合させたことを特徴とする請求項1記載の被膜用樹脂組成物。

【請求項4】 有機溶剤が、アルコールまたはアルコールを含む混合溶媒であることを特徴とする請求項1または2記載の被膜用樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか1項に記載の被膜用樹脂組成物を基体上に塗布し、乾燥させることにより形成されたことを特徴とする被膜成形物。

【請求項6】 基体が、ポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項4記載の被膜成形物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面硬度等に優れ、被膜形成に適した被膜用樹脂組成物及びそれを用いて形成される被膜成形物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、樹脂や金属の表面は、柔らかく、傷つき易く、汚染され易いものであり、化学物質に侵蝕され易い等の問題を有しているために、保護することを必要とするが、その他に、耐熱性、耐酸化性、電気的絶縁性、耐腐蝕性及び耐光性等を付与するために、また、表面の着色等を目的として、表面に被膜層を形成する方法が採用されている。この被膜層を形成する手段としては、樹脂や金属の表面に、無機または有機の顔料や充填剤等を含有する樹脂組成物を皮膜する方法、メッキする方法及びスパッタリングや化学蒸着法等により薄膜を形成する方法等が知られている。これらの中で、樹脂組成物を用いて被膜を形成させる方法が、簡便であり、しかも低コストで実施できる等の理由から広く使用されている。このような被膜用樹脂組成物に配合される顔料や充填剤には、無機系及び有機系物質の非常に広範囲のものから選択でき、また、これらの顔料や充填剤の固着に用いる樹脂バインダーも、熱硬化性のものから熱可塑性のものまで多種多様の樹脂が広く利用されている。

【0003】このように、被膜用樹脂組成物に用いる材料としては、広範囲の物質から選択することができる

が、顔料または充填剤と樹脂バインダーとの優れた親和性及び被膜特性を有する組み合わせの選択幅は極めて限られている。特に、無機顔料または無機充填剤と樹脂バインダーとは、化学的結合性に乏しいために、これらを組み合わせる被膜用樹脂組成物には、通常、界面活性剤等が配合されている。ところが、この界面活性剤は、被膜の耐熱性や耐薬品性の低下を促すばかりでなく、樹脂組成物中にマイグレーションの問題を引き起こすことが多く、可能な限り使用したくない材料である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記した無機顔料または無機充填剤と樹脂バインダーとを含有する被膜用樹脂組成物において、無機充填剤としてシリカ系微粒子を用いると、シリカ系微粒子は、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性、耐汚染性、耐光性、電気絶縁性及び表面の硬度化等の優れた諸特性を有するとともに製造コストが安価であるという利点がある。

【0005】一方、このシリカ系微粒子と併用する樹脂バインダーは、上記したシリカ系微粒子の持つ優れた特性を十分発揮させる性質を有するとともに、シリカ系微粒子との親和性または結合性に優れていることが必要である。また、樹脂バインダーは、被膜を形成する基体表面との固着性に優れているばかりでなく、それを含む被膜用樹脂組成物を基体表面に塗布し、被膜を形成する加工性も必要とされる。このような特性を満たす樹脂バインダーは非常に少なく、この種の樹脂バインダーとしては、通常ポリビニルアルコール樹脂が使用されている。しかしながら、ポリビニルアルコール樹脂は、水溶性樹脂であることから取扱い性に優れているものの、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性、電気絶縁性及び硬度等において不十分であるという問題がある。

【0006】本発明は、従来の技術における上記した実情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、シリカ系微粒子との親和性に優れており、かつ耐熱性や耐薬品性、さらには基体との接着性に優れ、被膜形成体を容易に形成できる樹脂バインダーを有する被膜用樹脂組成物及びそれを用いて形成される被膜成形物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、シリカ系微粒子を用いる被膜用樹脂組成物について、シリカ系微粒子の優れた特性を発揮させるとともに、シリカ系微粒子との親和性等が良好であり、被膜形成能に優れた樹脂バインダーについて鋭意検討した結果、樹脂バインダーとして、特定のフェノール性水酸基を持つポリアミド樹脂を使用することにより、優れたシリカ系微粒子の分散性が得られるばかりでなく、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性、電気絶縁性、硬度及び加工性等に優れた被膜層を形成できる被膜用樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の被膜用樹脂組成物は、少なくとも、主鎖にフェノール性水酸基を持つ芳香族ポリアミド樹脂、シリカ系微粒子及び有機溶剤を含有する被膜用樹脂組成物において、該ポリアミド樹脂は水酸基当量が200～1500の範囲のものであり、かつ、このポリアミド樹脂100重量部に、シリカ系微粒子50～400重量部及び有機溶剤50～20,000重量部を配合してなることを特徴とする。また、本発明の被膜成形物は、上記被膜用樹脂組成物を基体上に塗布し、乾燥させることにより形成されたことを特徴とする。この基体は、ポリイミド樹脂であることが好ましい。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の被膜用樹脂組成物において、使用される主鎖にフェノール性水酸基を持つ芳香族ポリアミド樹脂（以下、これを単に「水酸基を持つポリアミド」とも略記する。）は、ポリアミド樹脂の合成に用いられるジカルボン酸成分及びジアミン成分の中の少なくとも一つに、フェノール性水酸基を持つジカルボン酸またはフェノール性水酸基を持つジアミンを含むモノマーを原料として、公知のアミド化縮重合反応を行うことにより製造することができる。

【0010】本発明において、フェノール性水酸基を持つジカルボン酸としては、例えば、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシフタル酸、2-ヒドロキシフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸等が用いられ、また、フェノール性水酸基を持つジアミンとしては、例えば、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ビス(4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が用いられ、これらを単独で、または混合して使用することができる。

【0011】また、水酸基を持つポリアミドの製造に用いられるフェノール性水酸基を持たないジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-メチレン二安息香酸、4,4'-メチレン二安息香酸、4,4'-オキシ二安息香酸、3,4'-オキシ二安息香酸、4,4'-チオ二安息香酸、3,3'-カルボニル二安息香酸、4,4'-カルボニル二安息香酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、エチレンジアミンビスフタルイミド-4,4'-ジカルボン酸、3,3'-ビス(4-カルボキシルフェニル)プロパン、3,3'-ビス(4-カルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン等のカルボン酸及びその誘導体を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0012】さらに、水酸基を持つポリアミドの製造に

用いられるフェノール性水酸基を持たないジアミンとしては、例えば、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、メタトリレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジエトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、ベンチジン、3,3'-ジメチルベンチジン、3,3'-ジメトキシベンチジン、3,3'-ジアミノビフェニル、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-プロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジプロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-イソプロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジイソプロピルフェニル)メタン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0013】本発明に使用される水酸基を持つポリアミドは、前記したジカルボン酸成分とジアミン成分とから製造されるが、その反応系には、亜リン酸及びその誘導体とビリジン誘導体等の縮合剤を使用する公知の方法により容易に製造することができる。この亜リン酸及びその誘導体としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリ-ortho-トリル、亜リン酸ジ-ortho-トリル、亜リン酸トリ-m-トリル、亜リン酸ジ-m-トリル、亜リン酸ジ-p-トリル、亜リン酸トリ-p-トリル、亜リン酸ジ-p-クロロフェニル、亜リン酸トリ-p-クロロフェニル等が用いられる。また、ビリジン誘導体としては、ビリジン、4-メチルビリジン、3-メチルビリジン、2,4-ルチジン、2,5-ルチジン、3,5-ルチジン等が用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0014】また、上記縮合剤を用いて水酸基を持つポ

リアミドを製造する方法としては、通常、次のような公知の方法（1991年、高分子学会編「高分子機能材料シリーズ 2、構文の合成と反応」）により行うことができる。すなわち、水酸基を持つポリアミドは、前記したジカルボン酸成分とジアミン成分からなるモノマー類、亜リン酸又はその誘導体とヒリジン誘導体からなる縮合剤を、アミド系溶媒（生成するポリアミド樹脂を溶解させるN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ヒリジン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等で代表される溶媒）中に、5〜30重量%含まれるように溶解させて、反応温度が室温〜160℃程度で、30分から数時間重合反応させることにより合成させることができる。この重合反応系には、必要に応じて、塩化リチウムや塩化カルシウム等が添加される。

【0015】本発明に使用される水酸基を持つポリアミドは、上記した方法により得られるものであって、そのガラス転移温度が通常200℃以上であり、高い耐熱性を示すばかりでなく、種々の基体との接着性に優れているという特徴を有するものである。上記の水酸基を持つポリアミドは、そのフェノール性水酸基当量が200〜1500の範囲のものであることが必要である。この水酸基当量が、この範囲のポリアミドであると、併用するシリカ系微粒子の優れた分散性が得られる。この理由は定かではないが、ポリアミドが持っている水酸基とシリカ微粒子表面に持っている水酸基等との間に水素結合を形成するためと推定される。また、有機溶剤、特にアルコール溶媒との親和性が著しく向上する。その水酸基当量が、150以上になると、該ポリアミドに含有される水酸基濃度が低すぎてシリカ系微粒子との相互作用が弱くなり、シリカ系微粒子の分散安定性を十分に達成することができず、溶媒による溶解性も低くなり、また、被膜形成の加工性が悪くなるという問題の発生する可能性が高くなる。

【0016】次に、本発明の被膜用樹脂組成物において、上記した水酸基を持つポリアミドに分散して使用されるシリカ系微粒子としては、結晶性シリカでも溶融シリカでもよく、また、その形状は、球形でも無定形であってもよく、その製法や形状等に制限されない。このシリカ系微粒子は、ガラスバレーン状であってもよいし、また、その表面に、シリケート、水酸基等の官能基を持つものであってもよい。

【0017】本発明に使用するシリカ系微粒子は、その粒子径が20μm以下であることが好ましい。この粒子径が20μm以上になると、形成した皮膜層の平滑性が悪く、耐摩耗性を保持することが困難となることから好ましくない。使用されるシリカ系微粒子としては、具体的には、オルガノシリカゾル類（商品名：MA-ST-M、日産化学社製）、シリケート類（商品名：MKCシリケート、三菱化学社製）、超微粒子シリカ粒子（商品名：ニップシール、日本シリカ社製）、超疎水化シリカ

粉末（商品名：トレフィル、東レ・ダウコーニング・シリコン社製）、シリカ類（商品名：ヒューズレックス、龍森社製）、ガラスビーズ類（商品名：ガラスビーズ、東芝パロテェン社製）及びシリカ類（商品名：アエロジル、日本アエロジル社製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0018】次に、本発明の被膜用樹脂組成物中には有機溶剤が含まれる。この有機溶剤としては、前記した水酸基を持つポリアミドを溶解させるものであれば、何ら制限されず、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ヒリジン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等に代表されるアミド系溶媒、シクロヘキサノンに代表されるケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等に代表されるアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン等に代表される芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等に代表されるケトン系溶媒、クロロホルム、クロルベンゼン等に代表されるハロゲン系溶媒、酢酸エチルに代表されるエステル系溶媒、ニトロベンゼン、ニトロメタン等に代表されるニトロ系溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリル等に代表されるニトリル系溶媒、トリエチルアミン、ピペリジン等に代表されるアミン系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等に代表されるエーテル系溶媒等の単独または混合溶媒が挙げられ、これらの中から適宜選択して使用することができる。本発明においては、特に、アルコール又はアルコールを含む混合溶媒を用いることが好ましい。アルコールを用いると、低毒性で安価であり、樹脂組成物の低粘度化を計ることができるばかりでなく、優れたシリカ系微粒子の分散安定性を得ることができる。また、これらの溶媒は、本発明でいう水酸基を持つポリアミドに対し高い溶解性を有するので好適に使用される。

【0019】本発明の被膜用樹脂組成物は、上記のとおり、少なくとも水酸基を持つポリアミド、シリカ系微粒子及び有機溶剤を含有するものであるが、その樹脂組成物中の配合量としては、そのポリアミド100重量部に、シリカ系微粒子が50〜400重量部及び有機溶剤が50〜20,000重量部の範囲とすることにより、加工性に優れ、耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性、電気絶縁性、高硬度等を有する被覆層を形成できる組成物が得られる。

【0020】この樹脂組成物中のシリカ系微粒子の配合量が、50重量部以下であると、被膜の耐摩耗性が不十分であるから好ましくないし、一方、400重量部以上になると、バインダーとしてのポリアミドが相対的に少量になるので、シリカ系微粒子を被膜中に強固に保持できなくなるから不適当である。また、有機溶剤量が50重量部以下であると、樹脂組成物の粘度が高くなり、基体への塗布が困難になるばかりでなく、平滑性の悪い皮膜となるので好ましくないし、一方、20,000重量

部以上になると、樹脂組成物の粘度が低くなりすぎ、基体への塗布が困難となり、かつ不必要な溶媒を多量に使うため塗布後の乾燥に際して効率が低下するから不適当である。

【0021】本発明における被膜用樹脂組成物には、耐薬品性及び接着性の向上を目的として、さらに、二官能以上のエポキシ化合物を含有させることができる。使用されるエポキシ化合物としては、二官能以上のものであれば如何なるものでもよく、例えば、グリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、グリシジリアミン類、鎖状脂肪族エポキシド類、脂環式エポキシド類、ヒダントイン型エポキシ類等の樹脂が挙げられる。

【0022】このグリシジルエーテル類としては、例えば、ビスフェニルのグリシジルエーテル、ビスフェノールのグリシジルエーテル、フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル、アルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールのグリシジルエーテル及びナフタレンジグリシジルエーテル等が挙げられる。このビスフェノールのグリシジルエーテルとしては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、ビスフェノールS型、テトラメチルビスフェノールA型、テトラメチルビスフェノールF型、テトラメチルビスフェノールAD型、テトラメチルビスフェノールS型、テトラクロロビスフェノールA型及びテトラプロモビスフェノールA型等の二価のフェノール類のジグリシジルエーテルが挙げられる。フェノールノボラックのポリグリシジルエーテルとしては、例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ブロム化フェノールノボラック及びオルトクレゾールノボラック等のノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルが挙げられる。

【0023】多フェニロール型グリシジルエーテル、アルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテルとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオール等のグリコール類のジグリシジルエーテルが挙げられる。また、前記グリシジルエステル類としては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸のグリシジルエステルやダイマー酸のグリシジルエステル等が挙げられ、グリシジリアミン類としては、例えば、トリグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジリアミノフェノール、トリグリシジリアミノシアネート等が挙げられる。

【0024】また、鎖状脂肪族エポキシド類としては、例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等があげられ、脂環式エポキシド類としては、例えば、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート、水素添加型ビスフェノールエポキシ等が挙げられる。ヒダントイン型エポキシド類としては、シグリシジルヒダントイン、グリシジルグリシドオキシアルキルヒダントイン、さらに、トリス(ヒドロキ

シフェニル)メタンベースの多官能型エポキシ化合物、テトラグリシジリオキシフェニルスルホン、ビスフェニルノボラック型グリシジリエーテル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】エポキシ化合物の使用量は、水酸基を持つポリアミド100重量部に、2〜50重量部の範囲で含有させることにより、耐薬品性及び基体への接着性に優れた樹脂組成物が得られる。これらは、ポリアミド中の水酸基を介して行われる架橋反応により改善されるものと推定される。このエポキシ化合物の使用量が50重量部以上になると、架橋密度が増大し、樹脂バインダーとして脆くなるので好ましくない。また、2重量部未満では、架橋密度が低く、十分な耐薬品性及び接着性の改善を図ることができないため好ましくない。

【0026】本発明における被膜用樹脂組成物には、反応促進剤を用いることもできる。この反応促進剤は、水酸基を持つポリアミドとエポキシ化合物との反応を促進させるために、必要に応じて添加される。このような反応促進剤としては、リン系化合物、例えば、トリフェニルホスフィン及び/又は3級アミン系化合物、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、1,8-ジアザ-ビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン(DBU)、N,N-ジメチルベンジルアミン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-メチルピペラジン等、ホウ素系化合物、例えば、1,8-ジアザ-ビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート等が用いられる。被膜用樹脂組成物及びこれを用いて形成される被膜成形物には、水酸基を持つポリアミドの水酸基とエポキシ化合物のエポキシ基との反応前のもの及び反応後のものについても本発明の範囲に含まれる。この反応は、一般に、250℃以下で数時間の加熱または室温放置により行われるが、本発明はこれらの反応方法により得られるものに限られない。

【0027】本発明の被膜用樹脂組成物は、基体に塗布し、これを乾燥させて被膜層を形成させるものとして使用されるが、この基体としては、何ら制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレス鋼、アルミニウム、鉄、セラミックス、ガラス、シリコン等の無機系基体及びポリエステル、ポリイミド、エポキシ樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、シリコン樹脂、塩化ビニル樹脂等の有機系基体等が用いられる。特に、耐熱性に優れたポリイミド樹脂を基体として形成した被膜成形物は、基体との接着性に優れているばかりでなく、優れた硬度、耐熱性、耐薬品性及び耐摩耗性を有するものとして、電子部品及び電気部品等の材料として有用である。

【0028】この基体として使用されるポリイミド樹脂としては、KAPTON(du Pont社製)、APIKAL(鐘淵化学社製)、NOVAL(三菱化学社製)、UPILEX(宇部興産社製)、2080(Up

ion社製)、XU216 (Ciba-Geigy社製)、ARC-TPI (三井東圧社製)、ULTEM (GE社製)、TI (東レ社製)、PAIFRON (日立化成社製)、TORLON (Amoco社製)等のフィルムが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】さらに、本発明の被膜用樹脂組成物には、必要に応じて、その他の添加剤を配合することができる。例えば、天然ワックス類、合成ワックス、長鎖脂肪酸又はその金属塩類、酸アミド類、エステル類、パラフィン類等の離型剤、シリコーンゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、ポリシロキサン等の応力緩和剤、塩素化パラフィン、プロモトルエン、ヘキサブロムベンゼン、三酸化アンチモン等の難燃剤、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等のカップリング剤、タルク、アルミナ、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マグネシア、窒化ケイ素、窒化ホウ素、フェライト、希土コバルト、金、銀、ニッケル、銅、亜鉛、鉛、鉄粉、酸化鉄、砂鉄等の金属粉、黒鉛、カーボン等の無機質充填剤または導電性微粒子、染料や顔料等の着色剤、酸化安定剤、光安定剤、耐湿向上剤、チキソトロピー付与剤、希釈剤、泡消剤、その他の樹脂等を適宜配合することができる。

【0030】本発明の被膜用樹脂組成物は、前記した方法により容易に製造することができる。すなわち、水酸基を持つポリアミド100重量部を、必要に応じて、有機溶剤に含ませた50~20,000重量部の溶媒に溶解させた溶液に、シリカ系微粒子50重量部以上を加えてシリカ系微粒子の分散液を形成させるか、または、そのポリアミドにシリカ系微粒子の分散液を混合し、さらに必要に応じて、有機溶剤を含ませた溶媒を加えて、シリカ系微粒子の含有量が50~400重量部、全溶媒量を50~20,000重量部の範囲にしてシリカ系微粒子の分散液を形成させることにより、被膜用樹脂組成物を製造することができる。

【0031】さらに、このシリカ系微粒子の分散液には、必要に応じて、水酸基を持つポリアミド100重量部に、二官能以上のエポキシ化合物を2~50重量部の範囲で加えることが好ましい。このようにして得られた被膜用樹脂組成物を、金属または樹脂基体、好ましくは、ポリイミド樹脂基体上に塗布し、室温、加熱または真空で乾燥させることにより、被膜成形物が得られる。この被膜を形成した後、必要に応じてポリアミドにエポキシ化合物を添加して架橋反応を行ってもよい。本発明における被膜用樹脂組成物及び被膜成形物は、上記した組成物の製造法や被膜形成方法によって得られるものに限られない。

【0032】このようにして製造される本発明の被膜用樹脂組成物は、優れた耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性及び

高硬度等を有し、表面保護剤、被膜剤及び耐候性被膜等としてばかりでなく、電気絶縁膜、シール剤及び接着剤等にも使用できる材料として有用である。

【0033】以下、実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。合成例1~5は、本発明に使用される水酸基を持つポリアミドの製造例であり、一方、合成例6は、本発明との比較のために用いる水酸基を持つポリアミドの製造例である。

#### 【0034】合成例1

10 メカニカルスタラー、冷却管、塩化カルシウム管及び窒素導入管を取り付けた200mlの三口丸底フラスコに、5-ヒドロキシイソフタル酸3.642g (20mmol) および3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン6.209g (20mmol) からなるモノマー、塩化カルシウム2.02g、塩化リチウム0.66g、N-メチル-2-ピロリドン120ml、ピリジン6ml及び亜リン酸トリフェニル12.41g (40mmol) を入れ、窒素雰囲気下、120℃で4時間攪拌することにより、ポリアミド合成を行った。得られた反応溶液を、水とメタノール (重量比8:2) の混合溶液中に導入し、ポリマーを析出させた。さらに、得られたポリマーを、この混合溶液を用いて2回繰返し洗浄し、これを乾燥させることにより、フェノール性水酸基を持つポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂の水酸基当量は、約475であり、この樹脂の固有粘度値は、0.60dl/g (30℃、濃度0.5g/dlのジメチルアセトアミド溶液中で粘度測定) であった。また、このポリアミド樹脂は、エタノールに可溶であった。なお、この場合の固有粘度値 ( $\eta$ ) は、オストワルド型粘度計で求めた値であり、下記式により求めたものである。

$$\eta = (1/c) \times \ln(T_1/T_0)$$

(式中、 $T_1$  は樹脂溶液の落下時間 (秒)、 $T_0$  は溶媒の落下時間 (秒)、 $c$  は溶液の濃度 (g/dl) である。)

#### 【0035】合成例2

40 合成例1で用いた5-ヒドロキシイソフタル酸3.642g (20mmol) を、5-ヒドロキシイソフタル酸2.732g (15mmol) 及びイソフタル酸0.831g (5mmol) に代えた以外は、合成例1と全く同様にして、フェノール性水酸基を持つ芳香族ポリアミドを得た。得られたポリアミド樹脂の水酸基当量は、約627であり、この樹脂の固有粘度値は、0.63dl/g (30℃、濃度0.5g/dlのジメチルアセトアミド溶液中で粘度測定) であった。また、このポリアミド樹脂は、エタノールとトルエンの混合溶媒に可溶であった。

#### 【0036】合成例3

50 合成例1で用いた5-ヒドロキシイソフタル酸3.642g (20mmol) を、5-ヒドロキシイソフタル酸1.



821g (10mmol) 及びイソフタル酸1.661g (10mmol) に代えた以外は、合成例1と全く同様にして、フェノール性水酸基を持つ芳香族ポリアミドを得た。得られたポリアミド樹脂の水酸基当量は、約933であり、この樹脂の固有粘度値は、0.63dl/g (30℃、濃度: 0.5g/dl のジメチルアセトアミド溶液中で粘度測定) であった。また、このポリアミド樹脂は、ジメチルホルムアミドに可溶であった。

#### 【0037】合成例4

合成例1で用いた3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン6.209g (20mmol) を、3, 4'-オキシジアニリン4.005g (20mmol) に代えた以外は、合成例1と全く同様にして、フェノール性水酸基を持つ芳香族ポリアミドを得た。得られたポリアミド樹脂の水酸基当量は、約364であり、この樹脂の固有粘度値は、0.73dl/g (30℃、濃度: 0.5g/dl のジメチルアセトアミド溶液中で粘度測定) であった。また、このポリアミド樹脂は、ジメチルホルムアミドに可溶であった。

#### 【0038】合成例5

合成例2で用いた3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノフェニルメタン6.209g (20mmol) を、ビス(4-アミノフェニル)スルホン酸4.996g (20mmol) に代えた以外は、合成例2と全く同様にして、フェノール性水酸基を持つ芳香族ポリアミドを得た。得られたポリアミド樹脂の水酸基当量は、約678であり、この樹脂の固有粘度値は、0.73dl/g (30℃、濃度: 0.5g/dl のジメチルアセトアミド溶液中で粘度測定) であった。また、このポリアミド樹脂は、ジメチルホルムアミドに可溶であ

#### 【0039】合成例6

合成例1におけるモノマーを、5-ヒドロキシイソフタル酸0.911g (5mmol)、イソフタル酸2.492g (15mmol) 及びビス(4-アミノフェニル)スルホン酸4.996g (20mmol) からなるモノマー組成に代えた以外は、合成例1と全く同様にして、フェノール性水酸基を持つ芳香族ポリアミドを得た。得られたポリアミド樹脂の水酸基当量は、約1602であり、この樹脂の固有粘度値は、0.73dl/g (30℃、濃度: 0.5g/dl のジメチルアセトアミド溶液中で粘度測定) であった。また、このポリアミド樹脂は、ジメチルホルムアミドに可溶であった。

#### 【0040】実施例1

合成例1で得られた水酸基を持つポリアミド4.00g をエタノール16g に溶解させた後、この溶液に、平均粒径が8~12μmの中空ガラスビーズ(ガラスビーズSHC-110、東芝バロティーニ社製)10gを分散させることにより樹脂組成物溶液を得た。得られた溶液は、ポリアミド100重量部に、ガラスビーズ250重

量部及びエタノール溶媒400重量部を含有する樹脂組成物であった。この樹脂組成物溶液を、厚さ100μmのポリイミドフィルム(ユービレックスS、宇部興産社製)上に塗布し、これを加熱乾燥させて、そのフィルム上に膜厚約20μmの被膜層を形成した。この被膜層の鉛筆硬度は4Hであり、得られた被膜成形物は、250℃に加熱しても何らの変化も示さなかった。

#### 【0041】実施例2

合成例1で得られた水酸基を持つポリアミド1.00g をエタノール9g に溶解させた後、この溶液に、平均粒径が100nmのシリカ溶液(MKCシリケートMS51SG1、三菱化学社製)11.6gをさらに溶解させることにより樹脂組成物溶液を得た。得られた溶液は、ポリアミド100重量部に、シリカ微粒子186重量部及びエタノール溶媒1886重量部を含有する樹脂組成物であった。この樹脂組成物溶液を、厚さ100μmのポリイミドフィルム(ユービレックスS、宇部興産社製)上に浸漬塗布法を用いて塗布し、これを加熱乾燥させて、そのフィルム上に膜厚約3μmの被膜層を形成した。この被膜層の鉛筆硬度は5Hであり、得られた被膜成形物は、250℃に加熱しても何らの変化も示さなかった。

#### 【0042】実施例3

合成例1で得られた水酸基を持つポリアミド4.00g をエタノール36g に溶解させた後、この溶液に、平均粒径が20~25nmのシリカを40重量%含有するオルガノシリカ系ゾル(MA-ST-M、日産化学社製)40gを溶解させることにより樹脂組成物溶液を得た。得られた溶液は、ポリアミド100重量部に、シリカ微粒子400重量部及びエタノール溶媒1500重量部を含有する樹脂組成物であった。この樹脂組成物溶液を、厚さ100μmのポリイミドフィルム(ユービレックスS、宇部興産社製)上に塗布し、これを加熱乾燥させて、そのフィルム上に膜厚約1μmの被膜層を形成した。この被膜層の鉛筆硬度は6Hであり、得られた被膜成形物は、250℃に加熱しても何らの変化も示さなかった。

#### 【0043】実施例4

合成例2で得られた水酸基を持つポリアミド4.00g をエタノールとトルエンの混合溶媒36g に溶解させた後、この溶液に、平均粒径が20~25nmのシリカを40重量%含有するオルガノシリカ系ゾル(MA-ST-M、日産化学社製)20gを溶解させることにより樹脂組成物溶液を得た。得られた溶液は、ポリアミド100重量部に、シリカ微粒子200重量部及び上記混合溶媒520重量部を含有する樹脂組成物であった。この樹脂組成物溶液を、厚さ100μmのポリイミドフィルム(ユービレックスS、宇部興産社製)上に塗布し、これを加熱乾燥させて、そのフィルム上に膜厚約1μmの被膜層を形成した。この被膜層の鉛筆硬度は6Hであり、



13

得られた被膜成形物は、250℃に加熱しても何らの変化も示さなかった。

#### 【0044】実施例5

合成例3で得られた水酸基を持つポリアミド4.00gをジアセトアミド16gに溶解させた後、この溶液に、平均粒径が1.6μmの真球シリカ(FUSELEX SO-3C、龍森社製)10gを分散させることにより樹脂組成物溶液を得た。得られた溶液は、ポリアミド100重量部に、シリカ微粒子250重量部及びジアセトアミド溶媒400重量部を含有する樹脂組成物であった。この樹脂組成物溶液を、厚さ100μmのポリイミド樹脂フィルム(ユービレックスS、宇部興産社製)上に塗布し、これを加熱乾燥させて、そのフィルム上に膜厚約20μmの被膜層を形成した。この被膜層の鉛筆硬度は4Hであり、得られた被膜成形物は、250℃に加熱しても何らの変化も示さなかった。

#### 【0045】実施例6

合成例4で得られた水酸基を持つポリアミド4.00gをジメチルアセトアミド36gに溶解させた後、さらに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828、油化シェル社製)1g及び硬化促進剤のトリフェニルホスフィン0.01gを溶解させて得られた溶液に、平均粒径8~12μmの中空ガラスビーズ(ガラスビーズSHC-110、東芝バロティーニ社製)10gを分散させることにより樹脂組成物溶液を得た。得られた溶液は、ポリアミド100重量部に、ガラスビーズ250重量部、ジメチルアセトアミド溶媒900重量部及びエポキシ樹脂25重量部を含有する樹脂組成物であった。この樹脂組成物溶液を、厚さ100μmのポリイミドフィルム(ユービレックスS、宇部興産社製)上に塗布し、これを加熱乾燥させて、そのフィルム上に膜厚約20μmの被膜層を形成した後、さらに150℃で3時間加熱して被膜層を硬化させた。この被膜層の鉛筆硬度は6Hであり、得られた被膜成形物は250℃に加熱しても何らの変化も示さなかった。さらに、この被膜成形物をジメチルアセトアミド溶媒に含浸させたところ、被膜層には何ら変化が認められなかった。

#### 【0046】実施例7

実施例6において使用した水酸基を持つポリアミドを、合成例5で得られた水酸基を持つポリアミドに代えた以外は、実施例6と全く同様にして樹脂組成物溶液を得た。得られた溶液は、ポリアミド100重量部に、ガラスビーズ250重量部、溶媒900重量部及びエポキシ樹脂25重量部を含有する樹脂組成物であった。この樹脂組成物溶液を25μmの銅箔上に塗布し、これを加熱乾燥させて、その銅箔上に膜厚約20μmの被膜層を形成した後、さらに150℃で3時間加熱して被膜層を硬化させた。この被膜層の鉛筆硬度は6Hであり、得られた被膜成形物は、250℃に加熱しても何らの変化も示さず、強い接着性と耐熱性を示した。さらに、この被膜

14

成形物をジメチルアセトアミド溶媒に含浸させたところ、被膜層には何ら変化が認められなかった。

#### 【0047】比較例1

合成例6で得られた水酸基を持つポリアミドは、アルコール系溶剤には全く不溶であった。そこで、このポリアミド4gをN-メチル-2-ピロリドン溶媒36gに溶解させた後、この溶液に、平均粒径8~12μmの中空ガラスビーズ(ガラスビーズSHC-110、東芝バロティーニ社製)4gを分散させることにより樹脂組成物溶液を得た。得られた溶液は、ポリアミド100重量部に、シリカ微粒子100及びピロリドン溶媒900重量部を含有する樹脂組成物であったが、数時間後には、そのガラスビーズが沈殿し、被膜形成用樹脂組成物を作成することができなかった。

#### 【0048】比較例2

合成例1で得られた水酸基を持つポリアミド4gを、エタノールとテトラヒドロフランの混合溶媒(重量比1:1)36gに溶解させた後、さらにビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート828、油化シェル社製)1.5gと硬化促進剤のトリフェニルホスフィン0.01gを溶解させた溶液に、平均粒径1.6μmの真球シリカ(FUSELEX SO-3C、龍森社製)10gを分散させることにより樹脂組成物溶液を得た。得られた溶液は、ポリアミド100重量部に、シリカ微粒子250重量部、溶媒900重量部及びエポキシ樹脂37.5重量部を含有する樹脂組成物であった。この樹脂組成物溶液を、厚さ100μmのポリイミドフィルム(ユービレックスS、宇部興産社製)上に塗布し、これを加熱乾燥させて、フィルム上に膜厚約20μmの被膜層を形成した後、さらに150℃で3時間加熱して被膜層を硬化させた。このようにして得られた被膜は、非常に脆く、被膜層としての役割を果たすことはできなかった。

#### 【0049】比較例3

本発明に使用する水酸基を持つポリアミドの代わりに、20%のポリビニルアルコール水溶液(クラレポバールPVA-117H、クラレ社製)20gに平均粒径1.6μmの真球シリカ(FUSELEX SO-3C、龍森社製)を10g分散させることにより樹脂組成物溶液を得た。得られた溶液は、ポリビニルアルコール100重量部に、シリカ微粒子250重量部及び水400重量部を含有する樹脂組成物であった。この樹脂組成物溶液を、厚さ40μmの銅箔の上に塗布し、これを加熱乾燥させて、フィルム上に膜厚約20μmの被膜層を形成した。この被膜成形物を150℃に加熱したところ、その被膜は、変形と基体からの剥離を起こし、耐熱性の低いものであった。

#### 【0050】

【発明の効果】本発明の被膜用樹脂組成物は、シリカ系微粒子に特定のポリアミド樹脂を組合わせて用いている

15

から、シリカ系微粒子の分散性が向上した樹脂組成物溶液であって、耐熱性、接着性、耐薬品性、耐摩耗性、電気絶縁性、硬度及び加工性等の改善された被膜層を形成することができ、また、さらに特定のエポキシ化合物を含有させることにより、より一層耐薬品性及び接着性に

16

優れた被膜層を得ることができる。また、本発明において、上記被膜用樹脂組成物を基体上に塗布して形成される被膜成形物は、耐熱性、耐候性及び硬度等に優れているものであり、特に、ポリイミド樹脂を基体とする被膜成形物は、電子部品や電気部品等として有用である。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
C09D 177/06

識別記号  
PLS

弁内整理番号

FI  
C09D 177/06

技術表示箇所  
PLS